

SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

Publication number: JP2001110680

Publication date: 2001-04-20

Inventor: NITTA YUKIHIRO; YOSHINO TAKESHI; WATANABE YOSHIHIRO

Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Classification:

- international: **H01G9/028; H01G9/00; H01G9/022; H01G9/00; (IPC1-7): H01G9/028**

- European:

Application number: JP19990282747 19991004

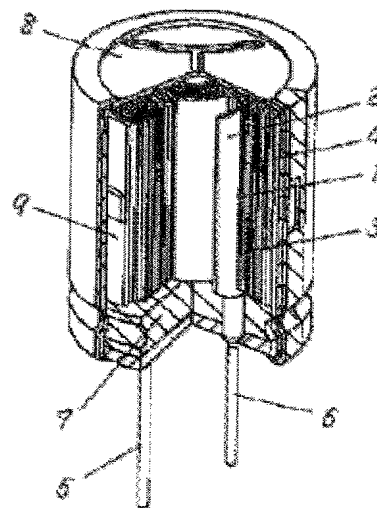
Priority number(s): JP19990282747 19991004

Report a data error here

Abstract of JP2001110680

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolytic capacitor having little variation in capacitance and impedance characteristics, and a method of manufacturing it. **SOLUTION:** Conductive polymer which is obtained by chemical oxidation polymerization of heterocyclic monomer, whose residual basic organic solvent content is not larger than 0.8%, is used as the solid electrolyte of a solid electrolytic capacitor to obtain the solid electrolytic capacitor having little variation in electrostatic capacity and impedance characteristics.

- | | |
|-----------|-------------|
| 1 陽極箔 | 6 陰極リード |
| 2 陰極箔 | 7 封口材 |
| 3 ビパレータ | 8 アルミニウムケース |
| 4 導電性高分子層 | 9 コンデンサ素子 |
| 5 陽極リード | |



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-110680

(P2001-110680A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001. 4. 20)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード^{*}(参考)

H 0 1 G 9/028

H 0 1 G 9/02

3 3 1 H

9/00

9/24

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平11-282747

(22) 出願日

平成11年10月4日 (1999. 10. 4)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 新田 幸弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 ▲吉▼野 剛

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 渡辺 善博

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 静電容量とインピーダンス特性のバラツキの少ない固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 複素環式モノマー中の残留塩基性有機溶媒量を0.8%以下としたものを化学酸化重合して得られる導電性高分子を固体電解質とした構成とすることにより、静電容量とインピーダンス特性のバラツキの少ない固体電解コンデンサを得ることができる。

1 陽極箔

2 陰極箔

3 セパレータ

4 導電性高分子層

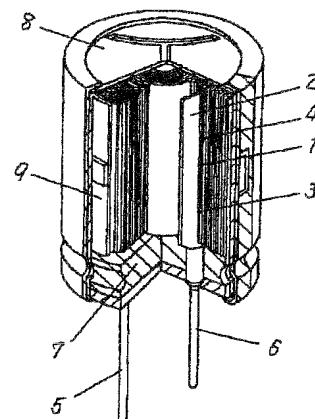
5 陽極リード

6 陰極リード

7 封口材

8 アルミニウムケース

9 コンデンサ素子



【特許請求の範囲】

【請求項1】 残留塩基性有機溶媒量が0.8%以下の複素環式モノマーを化学酸化重合して得られる導電性高分子を固体電解質とした固体電解コンデンサ。

【請求項2】 残留塩基性有機溶媒がN, N-ジメチルアセトアミドで複素環式モノマーがエチレンジオキシチオフェンからなり、少なくとも酸化剤成分とドーパント成分とを用いて化学酸化重合して導電性高分子の固体電解質とした請求項1に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項3】 誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔とエッチングされたアルミニウム箔の陰極箔とをセパレータを介して巻回したコンデンサ素子を、N, N-ジメチルアセトアミドの量が0.8%以下のエチレンジオキシチオフェンのモノマー溶液と酸化剤を含有する溶液に個々に含浸、またはN, N-ジメチルアセトアミドの量が0.8%以下のエチレンジオキシチオフェンのモノマー溶液と酸化剤成分とドーパント成分を含有する混合溶液に含浸して化学酸化重合することによりポリエチレンジオキシチオフェンの固体電解質を形成する固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電性高分子を電解質に用いた固体電解コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の高周波化に伴って、電子部品である電解コンデンサにおいても高周波領域でのインピーダンス特性に優れた大容量の電解コンデンサが求められてきている。最近では、この高周波領域のインピーダンス低減のために、電気伝導度の高い導電性高分子を電解質に用いた電解コンデンサが検討されてきており、また大容量化の要求に対しては電極箔を積層させる場合と比較して、構造的に大容量化が容易な巻回形（陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回した構造のもの）による導電性高分子を用いた固体電解コンデンサが製品化されてきている。

【0003】この巻回形の固体電解コンデンサにおいては、導電性高分子を形成する方法としては複素環式モノマーを化学酸化重合することにより導電性の高い導電性高分子を収率良く得るために重合雰囲気を酸性で行っている。これは重合雰囲気が塩基性に偏るにつれて生成する導電性高分子の収率と導電率は低下するためである。重合雰囲気を酸性に保つ方法としては、重合溶液（例えば、重合性の複素環式モノマーと酸化剤とドーパントと重合溶剤とからなる溶液）に種々の無機酸や有機酸を添加する方法があるが、添加する酸の種類によっては、導電性高分子形成の際にドーパントと添加した酸との競争ドーパント反応が生じて重合阻害（具体的には、収率の低下や形成した導電性高分子の導電率の低下）を起こすの

で、重合溶液に用いる重合溶剤自身を酸性溶媒（プロトン授与性を有する溶剤）である水やアルコール類（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、n-ブタノール、エチレングリコール等）に限定する方が好ましいとされている。この例として、複素環式モノマーの一つであるエチレンジオキシチオフェンを化学重合する際の重合溶剤にn-ブタノールやエチレングリコール等が使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記巻回形の固体電解コンデンサは、導電性高分子としてエチレンジオキシチオフェンやピロールを適当な酸化剤により化学酸化重合してポリエチレンジオキシチオフェンやポリピロールを形成することが知られているが、これらを巻回形のコンデンサ素子の内部に均一かつ十分に含浸させることは困難であった。特にエチレンジオキシチオフェンを重合してなるポリエチレンジオキシチオフェンにおいては、種々の材料条件（より具体的には材料ロット間での差異）、重合条件の微妙な変化によって、電気特性のバラツキ（特に導電性高分子の誘電酸化皮膜上への被覆率により決定される静電容量のバラツキや導電性高分子の充填率により決定される高周波域でのインピーダンスのバラツキ）が大きいという課題を有していた。

【0005】本発明はこのような課題を解決し、静電容量とインピーダンス特性のバラツキの少ない固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、残留塩基性有機溶媒量が0.8%以下の複素環式モノマーを化学酸化重合して得られる導電性高分子を固体電解質とする構成としたものである。

【0007】また、この固体電解コンデンサの製造方法は、誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔とエッチングされたアルミニウム箔の陰極箔とをセパレータを介して巻回したコンデンサ素子を、N, N-ジメチルアセトアミドの量が0.8%以下のエチレンジオキシチオフェンのモノマー溶液と酸化剤を含有する溶液に個々に含浸、またはN, N-ジメチルアセトアミドの量が0.8%以下のエチレンジオキシチオフェンのモノマー溶液と酸化剤成分とドーパント成分を含有する混合溶液に含浸して化学酸化重合することによりポリエチレンジオキシチオフェンの固体電解質を形成させるようにした製造方法である。

【0008】本発明者らは分析的な手法（ガスクロマトグラフィー質量分析法）を用いて、特に複素環式モノマーの一つであるエチレンジオキシチオフェン自身に塩基性を発現する材料が不純物として混在していることを見出し、その物質がN, N-ジメチルアセトアミドであることを突き止めた。このN, N-ジメチルアセトアミド

は、エチレンジオキシチオフエンを合成する過程で用いられる反応溶媒の一つであり、エチレンジオキシチオフエン中に残留する可能性の高い塩基性物質の一つであった。このN、N-ジメチルアセトアミドの残留量で化学酸化重合により導電性高分子を得るのに大変重要な影響を与えていることが解った。

【0009】この本発明により、前記残留塩基性有機溶媒量を規制することができ、これにより静電容量とインピーダンス特性のバラツキの少ない固体電解コンデンサを得ることができるものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、残留塩基性有機溶媒量が0.8%以下の複素環式モノマーを化学酸化重合して得られる導電性高分子を固体電解質とした構成のものであり、残留塩基性有機溶媒量を上限限界値である0.8%以下（エチレンジオキシチオフエンの重量基準）に規制することで、導電性の高い導電性高分子を収率良く得ることができるという作用を有する。

【0011】なお、インピーダンス性能をより低く安定させるために、複素環式モノマー中の残留塩基性有機溶媒量が0.6%以下であることが望ましい。

【0012】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、残留塩基性有機溶媒がN、N-ジメチルアセトアミドで複素環式モノマーがエチレンジオキシチオフエンからなり、少なくとも酸化剤成分とドーパント成分とを用いて化学酸化重合して導電性高分子の固体電解質とした構成のものであり、エチレンジオキシチオフエンの合成過程で反応溶媒として使用されるN、N-ジメチルアセトアミドを規制することで化学酸化重合により導電性の高い導電性高分子を収率良く得ることができるという作用を有する。

【0013】請求項3に記載の発明は、誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔とエッチングされたアルミニウム箔の陰極箔とをセパレータを介して巻回したコンデンサ素子を、N、N-ジメチルアセトアミドの量が0.8%以下のエチレンジオキシチオフエンのモノマー溶液と酸化剤を含有する溶液に個々に含浸、またはN、N-ジメチルアセトアミドの量が0.8%以下のエチレンジオキシチオフエンのモノマー溶液と酸化剤成分とドーパント成分を含有する混合溶液に含浸して化学酸化重合することによりポリエチレンジオキシチオフエンの固体電解質を形成する固体電解コンデンサの製造方法というものであり、この方法によれば、静電容量とインピーダンス特性のバラツキの少ない固体電解コンデンサを安定して製造することができるという作用を有する。

【0014】以下、本発明の実施の形態について、添付図面に基づいて説明する。

【0015】図1は本発明の固体電解コンデンサの構成を示した部分断面斜視図であり、同図に示すように、ア

ルミニウム箔をエッチング処理により表面を粗面化した後に酸化処理により誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔1と、アルミニウム箔をエッチング処理した陰極箔2とをセパレータ3を介して巻き取ることによりコンデンサ素子9を作製し、上記陽極箔1と陰極箔2との間に導電性高分子層4を形成してコンデンサ素子9が構成されている。

【0016】このコンデンサ素子9を有底円筒状のアルミニウムケース8に収納すると共に、アルミニウムケース8の開放端をゴム製の封口材7により陽極箔1及び陰極箔2のそれぞれから導出した外部導出用の陽極リード5と陰極リード6を封口材7を貫通するように封止して構成したものである。

【0017】次に、本発明の具体的な実施の形態について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部はすべて重量部を示す。

【0018】（実施の形態1）誘電体酸化皮膜を形成したアルミニウム箔からなる陽極箔とエッチングされたアルミニウム箔の陰極箔との間にポリエチレンテレフタレート製スパンボンドのセパレータ（厚さ50 μ m、秤量25g/m²）を介在させて巻回することにより、巻回形のコンデンサ素子を得た（このコンデンサ素子にアジピン酸アンモニウムの10重量%エチレングリコール溶液を含浸させた際の周波数120Hzにおける静電容量は670 μ Fであった）。

【0019】続いてこのコンデンサ素子を、N、N-ジメチルアセトアミドを合成過程で反応溶媒に用いて製造された複素環式モノマーであるエチレンジオキシチオフエンを減圧蒸留することにより、モノマー中の不純物であるN、N-ジメチルアセトアミドの残留量をガスクロマトグラム分析の結果で0.8%に調整したもの（以下、このエチレンジオキシチオフエンをモノマーAと略記する）1部と酸化剤であるp-トルエンスルホン酸第二鉄2部と重合溶剤であるn-ブタノール4部を含む溶液に浸漬して引き上げた後、85℃で60分間放置することにより化学重合性導電性高分子であるポリエチレンジオキシチオフエンを電極箔間に形成した。

【0020】続いて、このコンデンサ素子を水洗して乾燥した後、樹脂加硫ブチルゴム封口材（ブチルゴムポリマー30部、カーボン20部、無機充填剤50部から構成、封口体硬度：70IRHD〔国際ゴム硬さ単位〕）と共にアルミニウムケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、更に陽極箔、陰極箔から夫々導出された両リード端子をポリフェニレンサルファイド製の座板に通し、リード線部を扁平に折り曲げ加工することにより面実装型の固体電解コンデンサを構成した（サイズ：直径10mm×高さ10mm）。

【0021】（実施の形態2）上記実施の形態1において、モノマーAを更に減圧蒸留を繰り返すことで、エチレンジオキシチオフエン中の不純物であるN、N-ジメ

チルアセトアミドの残留量をガスクロマトグラム分析の結果で0.6%に調整したものを用いた以外は実施の形態1と同様に作製した。

【0022】(実施の形態3)上記実施の形態1において、モノマーAを更に減圧蒸留を施すことで、エチレンジオキシチオフェン中の不純物であるN、N-ジメチルアセトアミドの残留量をガスクロマトグラム分析の結果で0.4%に調整したものを用いた以外は実施の形態1と同様に作製した。

【0023】(実施の形態4)上記実施の形態1において、モノマーAを更に減圧蒸留を繰り返し施すことで、エチレンジオキシチオフェン中の不純物であるN、N-ジメチルアセトアミドの残留量をガスクロマトグラム分析の結果で0.3%に調整したものを用いた以外は実施*

*の形態1と同様に作製した。

【0024】(比較例1)上記実施の形態1において、エチレンジオキシチオフェンを減圧蒸留することなく用いた以外は実施の形態1と同様に作製した。なお、本比較例1によるエチレンジオキシチオフェン中の不純物であるN、N-ジメチルアセトアミドの残留量はガスクロマトグラム分析の結果で1.0%であった。

【0025】以上のように作製した本発明の実施の形態1~4と比較例1の固体アルミ電解コンデンサについて、その静電容量(測定周波数120Hz)、インピーダンス(測定周波数100kHz)およびインピーダンスの標準偏差を比較した結果を(表1)に示す。

【0026】

【表1】

	静電容量 (μF , 120Hz)	インピーダンス ($\text{m}\Omega$, 100kHz)	インピーダンスの標準偏差 ($\text{m}\Omega$, 100kHz)
本発明の実施の形態1	600	14	1.9
本発明の実施の形態2	611	12	1.8
本発明の実施の形態3	615	10	1.5
本発明の実施の形態4	614	10	1.5
比較例1	598	22	4.2

【0027】なお、試験個数はいずれも50個であり、静電容量、インピーダンスは50個の平均値で示した。

【0028】(表1)より明らかなように、本発明の実施の形態1~4の固体アルミ電解コンデンサは、比較例1と比較して静電容量が高く、かつインピーダンスも低い上、その標準偏差も小さく、電気特性バラツキも少ない固体電解コンデンサを得ることができた。また、本発明の実施の形態1~4および比較例1で示したインピーダンスの傾向より、エチレンジオキシチオフェン中のN、N-ジメチルアセトアミドの残留量は低い程良く、更にはその上限限界値は0.8%であることが判る。N、N-ジメチルアセトアミドの残留量が0.8%を超える付近よりインピーダンスの値は極端に大きくなるので好ましくない。

【0029】また、本発明の製造方法を用いることで、電気特性バラツキの少ない固体電解コンデンサを安定に製造することができる。

【0030】なお、本発明の実施の形態は巻回形の固体電解コンデンサについてのみ記述してきたが、本発明はこれに限定されるものではなく、弁作用金属箔上に誘電体酸化皮膜、誘電性高分子層、陰極層を順次形成して積※50

30※層される固体電解コンデンサにおいても有効であることは言うまでもない。

【0031】

【発明の効果】以上のように本発明の固体電解コンデンサは、残留塩基性有機溶媒量が0.8%以下の複素環式モノマーを化学酸化重合して得られる導電性高分子を固体電解質とした構成とすることにより、化学酸化重合の際に導電性の高い導電性高分子を収率良く得られるものであり、これにより静電容量とインピーダンス特性のバラツキの少ない固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供できるものであり、その工業的価値は大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態による固体電解コンデンサの構成を示した部分断面斜視図

【符号の説明】

- 1 陽極箔
- 2 陰極箔
- 3 セパレータ
- 4 導電性高分子層
- 5 陽極リード

(5)

特開2001-110680

8

6 陰極リード

7 封口材

8 アルミニウムケース

9 コンデンサ素子

【図1】

- | | |
|-----------|-------------|
| 1 陽極箔 | 6 陰極リード |
| 2 陰極箔 | 7 封口材 |
| 3 セパレータ | 8 アルミニウムケース |
| 4 導電性高分子層 | 9 コンデンサ素子 |
| 5 陽極リード | |

